



10/535 146

 Rec'd PCT/PTO 16 MAY 2005
 PCT/FR 03/03334

#2

MAILED 26 JAN 2004

WIPO

PCT

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 14 NOV. 2003

 Pour le Directeur général de l'Institut
 national de la propriété industrielle
 Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

DOCUMENT DE PRIORITÉ

 PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
 CONFORMÉMENT À LA
 RÈGLE 17.1.a) OU b)

 INSTITUT
 NATIONAL DE
 LA PROPRIÉTÉ
 INDUSTRIELLE

 SIEGE
 26 bis, rue de Saint Petersburg
 75800 PARIS cedex 08
 Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
 Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
 www.inpi.fr

 Rec'd PCT/PTO
 16 MAY 2005
 PCT/FR 03/03334
 #2



1 bis, rue de Saint Pétersbourg
93800 Paris Cedex 08
téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

1^{er} dépôt

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

N° 11354*02

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE page 1/2

BR1

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W / 010301

Réservé à l'INPI

REMISE DES PIÈCES
DATE

15 NOV 2002

LIEU

75 INPI PARIS B

N° D'ENREGISTREMENT

NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

0214356

DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE
PAR L'INPI

15 NOV. 2002

Vos références pour ce dossier

(facultatif)

BIF114697/FR

☒ NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE
À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE

CABINET BONNET-THIRION
12, avenue de la Grande Armée
75017 PARIS

Confirmation d'un dépôt par télécopie

☐ N° attribué par l'INPI à la télécopie

☒ NATURE DE LA DEMANDE

Cochez l'une des 4 cases suivantes

Demande de brevet

☒

Demande de certificat d'utilité

☐

Demande divisionnaire

☐

Demande de brevet initiale

N°

Date

ou demande de certificat d'utilité initiale

N°

Date

Transformation d'une demande de

☐

brevet européen *Demande de brevet initiale*

N°

Date

☒ TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)

Procédé d'obtention d'un marquage sur une lentille ophtalmique à basse énergie de surface

☒ DÉCLARATION DE PRIORITÉ
OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE
LA DATE DE DÉPÔT D'UNE
DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE

Pays ou organisation

Date

N°

Pays ou organisation

Date

N°

Pays ou organisation

Date

N°

☐ S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»

☒ DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)

☒ Personne morale

☐ Personne physique

Nom
ou dénomination sociale

Prénoms

Forme juridique

N° SIREN

Code APE-NAF

Domicile

ou
siège

Nationalité

N° de téléphone (facultatif)

Adresse électronique (facultatif)

ESSILOR INTERNATIONAL (COMPAGNIE GENERALE
D'OPTIQUE)

société anonyme

147, rue de Paris

Rue

Code postal et ville

Pays

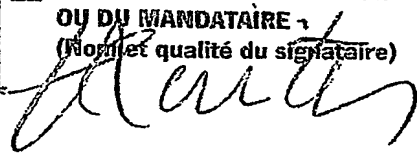
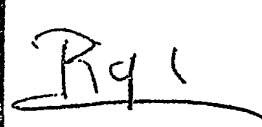
94220 CHARENTON LE PONT

FRANCE
FRANCAISE

N° de télécopie (facultatif)

☐ S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»

Remplir impérativement la 2^{ème} page

REMISE DES PIÈCES DATE 15 NOV 2002 LIEU 75 INPI PARIS B N° D'ENREGISTREMENT 0214356 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI	DB 540 W / 300301
Vos références pour ce dossier : (facultatif)		BIF114697/FR	
6 MANDATAIRE Nom Prénom Cabinet ou Société N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel Adresse Rue Code postal et ville N° de téléphone (facultatif) N° de télécopie (facultatif) Adresse électronique (facultatif)		CABINET BONNET-THIRION 12 Avenue de la Grande Armée 75 017 PARIS 01 53 81 17 00	
7 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
8 RAPPORT DE RECHERCHE Établissement immédiat ou établissement différé		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation) <input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en deux versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence) :	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)  Herbert LEWITTER N°96.1206 CABINET BONNET-THIRION		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI 	

La présente invention concerne le marquage de verres ophtalmiques et notamment de verres de lunettes, pour identifier l'origine, le fabricant et/ou ses caractéristiques techniques, ainsi que des signes distinctifs tels qu'un logo. De tels marquages sont connus sous la dénomination de "monogramme". Il existe
5 de nombreux procédés de marquage de verres ophtalmiques, dont certains impliquent l'enlèvement de la matière de la lentille ophtalmique et/ou ses revêtements, notamment par la gravure ou au moyen de lasers, et notamment lasers excimers.

Les lentilles ophtalmiques de dernière génération comportent le plus
10 souvent un revêtement de surface hydrophobe et/ou oléophobe antisalissures associé à un revêtement anti-reflets. Le revêtement anti-reflets, qui peut être mono ou multi couches, est constitué par un matériau à énergie de surface élevée. Sur ce revêtement anti-reflets est déposée une fine couche protectrice constituée par un matériau organique à basse énergie de surface. Cette fine
15 couche diminue les dépôts graisseux et autres salissures et constitue en pratique un revêtement de surface hydrophobe et/ou oléophobe.

De tels marquages sont de préférence normalement invisibles afin de ne pas gêner le porteur. Ils sont rendus visibles par embuage, la fine pellicule de condensation qui se forme sur la surface produisant des micro-gouttelettes sur
20 les portions à basse énergie de surface, alors que sur des portions à haute énergie de surface, la pellicule de condensation se répartit sur toute la surface en formant des gouttelettes de taille supérieure. Sous un éclairage ambiant, la diffusion des micro-gouttelettes produit un ton beaucoup plus clair que celui des gouttelettes de taille supérieure.

25 La publication WO 01/68384, au nom du déposant, décrit un procédé et appareil pour le marquage de lentilles ophtalmiques à basse énergie de surface qui met en œuvre une décharge d'énergisation qui augmente sélectivement l'énergie de surface correspondant aux découpes d'un masque placé entre celle-ci et la lentille ophtalmique à marquer. Un tel masque comprend une
30 feuille souple appliquée sous tension mécanique contre la surface à marquer ou une couche d'encre appliquée à ladite surface et enlevée ultérieurement avec un solvant approprié. Selon une forme de réalisation préférée, la décharge d'énergisation est une source de décharge corona.

Selon le procédé décrit dans la demande PCT WO 01/68384, la décharge d'énergisation produit une réaction chimique avec le seul revêtement anti-salissures rompant les liaisons moléculaires détruisant ainsi l'intégrité du revêtement anti-salissures révélant ainsi la surface à énergie plus élevée du revêtement anti-reflets sous-jacent. Le marquage qui en résulte est parfaitement visible par embuage.

Ce procédé est efficace et donne de bons résultats.

Après les traitements de surface, le verre ophtalmique subit une opération de débordage ou détournage qui consiste à usiner la tranche ou périphérie du verre pour le conformer aux dimensions du cercle de la monture à laquelle il est destiné.

Le débordage est réalisé normalement sur une meuleuse. Lors de cette opération, le verre est maintenu par des organes de blocage agissant axialement. Le mouvement relatif du verre par rapport à la meule est contrôlé numériquement afin d'obtenir le contour périphérique désiré. Ces organes de blocage doivent assurer le maintien du verre lors du débordage.

Pour le glantage, on positionne un dispositif de maintien, ou gland, sur la face convexe du verre, un patin de maintien, tel qu'une pastille adhésive double face, étant disposé entre le moyen de maintien, ou gland, et la face convexe du verre. Un second organe de blocage axial serre la face concave du verre par l'intermédiaire d'une butée normalement en élastomère.

Lors du débordage, la coupe tangentielle peut générer une rotation du verre par rapport aux organes de blocage et partant le rejet du verre ainsi débordé, si ces derniers ne sont pas suffisamment efficaces. Le bon maintien du verre dépend principalement de la bonne adhérence de l'interface patin de maintien/face convexe du verre.

Or, les revêtements de surface hydrophobes et/ou oléophobes anti-salissures, plus habituellement du type fluorosilane, ont atteint une telle efficacité que l'adhérence à l'interface patin/face convexe du verre s'en trouve altérée, voire compromise. C'est en particulier le cas pour des verres en polycarbonate dont le débordage génère des efforts beaucoup plus importants que ceux nécessaires pour d'autres matériaux. Il en résulte un pourcentage élevé de rejet de verres pour lesquels l'opération de débordage n'a pas pu être effectuée correctement.

Afin de surmonter ce problème, il a été proposé de déposer sur le revêtement anti-salissures une couche d'adhérence conférant au verre une énergie de surface supérieure à celle de la couche externe, à savoir celle du revêtement anti-salissures. Cette couche de protection temporaire peut être
5 appliquée sur la totalité de la face convexe du verre ou uniquement la zone centrale destinée à recevoir le patin de maintien. Grâce à la couche de protection temporaire, le désaxage maximum constaté est de 2°, voire égal ou inférieur à 1°.

Cette couche protectrice est constituée de tous matériaux permettant
10 d'accroître une énergie de surface et susceptibles d'être éliminés après le débordage sans modifier les propriétés optiques du verre et ses qualités de la face concernée. De préférence, cette couche protectrice temporaire est une couche minérale et plus particulièrement du fluorure ou un mélange de fluorures métalliques, un oxyde ou un mélange d'oxydes métalliques, tels que
15 par exemple le fluorure de magnésium (MgF_2), de lanthane (LaF_3), d'aluminium (AlF_3) ou de cérium (CeF_3). Des mélanges d'alumine et d'oxyde praséodyme sont recommandés. Une telle couche protectrice peut être déposée par tout procédé classique mais de préférence est déposée par évaporation dans des enceintes à vide, comme c'est en général le cas pour le revêtement anti-reflets,
20 ainsi que pour le revêtement anti-salissures hydrophobe et/ou oléophobe.

L'épaisseur de la couche protectrice temporaire est de préférence comprise entre 5 et 50 nm. Si l'épaisseur de la couche protectrice est trop faible, la modification de l'énergie de surface qui en résulte risque d'être insuffisante, alors que si cette épaisseur est trop élevée, il y a un risque de faire
25 apparaître des contraintes mécaniques au sein de la couche, éventuellement préjudiciables aux propriétés attendues.

Enfin, cette couche protectrice temporaire présente de préférence un degré minimum de transparence, par exemple au moins 18 %, voire au moins 40 %, selon la norme ISO 8980/3, permettant d'effectuer sur le verre portant sa
30 couche protectrice des mesures classiques de puissance par frontofocomètre.

Selon une variante, des encres classiques pour le marquage de verres ophtalmiques peuvent être utilisées et/ou des résines constituant le liant de telles encres. Avec des couches protectrices organiques, des épaisseurs

beaucoup plus élevées peuvent être obtenues, allant de 5 à 150 μm . Des résines de type alkyde donnent satisfaction.

Par ailleurs, les revêtements anti-reflets, ainsi que les revêtements hydrophobes/oléophobes sont en général déposés par évaporation, dans des cloches à vide. Les verres, sur lesquels les revêtements anti-reflets et anti-salissures doivent être déposés, sont placés au-dessus des orifices d'un carrousel dans l'enceinte à vide et reposent à la périphérie sur une bague annulaire solidaire du carrousel par des moyens de blocage. Le dispositif de traitement est situé dans la partie inférieure de l'enceinte et comprend un creuset dans lequel est placé le matériau à évaporer qui est chauffé généralement au moyen d'un faisceau d'électrons ou une simple source à effet Joule, selon la nature du matériau à évaporer.

Le matériau à évaporer pour constituer une couche de revêtement est déposé sur la face du verre à traiter jusqu'à obtention de l'épaisseur souhaitée, puis l'évaporation de ce premier matériau est stoppée. On procède alors à l'évaporation du matériau suivant. Généralement, on dépose l'ensemble des revêtements sur l'une des faces du verre. Puis, après retournement du verre, on dépose sur l'autre face du verre l'ensemble des revêtements, qui est normalement identique à celui déposé sur la première face du verre.

Il va de soi que lors du traitement de la seconde face, il faut préserver l'intégrité des couches déposées sur la première face et plus particulièrement la couche extérieure de celle-ci. En effet, la couche de revêtement anti-salissures hydrophobe et/ou oléophobe présente des épaisseurs très faibles, de 2 à 10 nm, voire 2 à 5 nm. Or, il est parfois nécessaire de soumettre la face du verre à des traitements mettant en oeuvre des espèces très énergétiques, c'est-à-dire des espèces dont les énergies sont supérieures à 0,1 eV ou des espèces réactives, c'est-à-dire des espèces susceptibles de réagir chimiquement avec la surface du verre. En particulier, avant le dépôt des revêtements multi-couches anti-reflets, le verre ophtalmique fait l'objet d'une préparation de surface, telle qu'un bombardement ionique (par exemple avec des gaz rares, de l'oxygène, leurs mélanges, de l'azote ou de l'air), un traitement par plasma ou un traitement par effluvage (typiquement traitement par plasma d'oxygène à une pression de 10⁻² mbars). Il peut également être nécessaire d'effectuer un traitement d'activation afin de préparer une surface avant le dépôt d'une couche

de revêtement, par exemple pour augmenter l'adhérence de la couche. De même, on peut appliquer un bombardement ionique lors de l'évaporation des matériaux (appelé dépôt par assistance ionique ou IAD) pour améliorer ses propriétés mécaniques et particulièrement pour densifier la couche.

- 5 Les espèces générées sont hautement énergétiques et/ou réactives et sont susceptibles d'altérer le dépôt effectué sur la première face du verre et notamment ceux situés sur la partie périphérique du carrousel. Le même problème est également constaté lorsque les verres à traiter ont une forme globalement proche du verre prêt au montage en fonction de la monture, les
- 10 espèces énergétiques et/ou réactives pouvant alors passer entre l'orifice circulaire du carrousel et le bord périphérique du verre pour atteindre le dépôt effectué sur la première face.

Pour surmonter ce problème, il a également été envisagé de déposer sur la fine couche extérieure anti-salissures, c'est-à-dire la couche externe du

15 verre, une couche protectrice temporaire afin de protéger la couche extérieure de la première face du verre lors du dépôt des couches de revêtement sur la seconde face dans une enceinte à vide.

Cette couche protectrice temporaire doit avoir une épaisseur suffisante pour éviter l'altération des propriétés de la couche fine extérieure et être choisie

20 en fonction de l'énergie des espèces qui peut varier de 40 à 150 eV avec une densité de courant au niveau de la surface du verre de 30 à 700 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. L'épaisseur de la couche protectrice, pour cette application, est de préférence comprise entre 5 nm et 10 μm . Lorsque la couche protectrice est une couche minérale déposée par évaporation, son épaisseur est de préférence comprise

25 entre 5 et 200 nm. En tout cas, l'épaisseur de la couche protectrice ne doit pas être trop faible, au risque de ne pas suffisamment protéger la fine couche extérieure hydrophobe et/ou oléophobe ni trop élevée, en particulier pour les couches protectrices essentiellement minérales, au risque de faire apparaître des contraintes mécaniques au sein de la couche, préjudiciables à ces

30 propriétés.

La couche utilisée à cette fin peut avoir la même composition que la couche d'adhérence citée ci-dessus. Les mélanges d'alumine et d'oxyde praséodyme sont également recommandés à cette fin.

Quant aux couches protectrices temporaires en matière organique, on peut citer celles à base de polytétrafluoréthylène (PTFE), par exemple celui commercialisé sous la marque TEFLON®.

5 On peut également envisager un revêtement protecteur temporaire multi-couches et en particulier bi-couches, la première couche étant de nature minérale, de faible épaisseur (5 à 200 nm) alors que la seconde couche de nature organique peut être obtenue par dépôt et durcissement d'un latex. Cette couche a une épaisseur plus importante, de 0,2 à 10 μm .

10 La couche organique constitue une bonne protection mécanique et peut être facilement éliminée par pelage. La couche de nature organique est choisie de manière que l'adhérence avec la première couche minérale soit plus élevée que celle avec l'interface entre la première couche de nature minérale et la couche hydrophobe et/ou oléophobe. Ainsi, lors du pelage, la couche minérale est également éliminée.

15 Or, le dépôt d'une couche protectrice temporaire pour assurer une bonne adhérence entre un patin et la face convexe du verre et/ou pour assurer la protection de la première face du verre lors du traitement avec des espèces hautement énergétiques ou réactives, constitue un écran, ou masque, aux sources de décharges corona qui empêche celles-ci d'atteindre la fine couche de basse énergie de surface à travers la couche protectrice temporaire pour
20 l'une ou l'autre des applications précitées.

Il était donc nécessaire d'effectuer le traitement corona avant le dépôt de la couche protectrice temporaire, ce qui impliquait le transfert du verre de l'enceinte à vide au dispositif de traitement par corona et ensuite le retour à
25 l'enceinte à vide pour déposer la couche protectrice temporaire.

Or, il a été constaté de manière inattendue que le traitement corona peut être effectué sur la couche fine hydrophobe et/ou oléophobe à travers la couche protectrice temporaire à condition que son épaisseur soit inférieure à 5nm environ, c'est-à-dire une épaisseur qui a été considérée jusqu'ici comme
30 insuffisante pour l'une ou l'autre des applications précitées. Il s'avère que malgré cette épaisseur très réduite de la couche protectrice temporaire, celle-ci offre une fonction adéquate pour l'une et l'autre des applications précitées.

Un aspect de la présente invention est donc un procédé pour le marquage sur une face d'un verre ophtalmique du type comportant une couche

extérieure hydrophobe et/ou oléophobe à basse énergie de surface sur un substrat ou un revêtement à haute énergie de surface, un masque dont la configuration est complémentaire du marquage désiré, positionné entre une face du verre sur laquelle le marquage sera effectué et une source de décharge
5 énergisante apte à oxyder la couche extérieure pour révéler le substrat ou revêtement à haute énergie sous-jacent, caractérisé en ce qu'on dépose sur ladite couche extérieure, une couche protectrice temporaire ayant une énergie de surface supérieure à celle de la couche extérieure et une épaisseur inférieure à environ 5 nm afin de permettre à la décharge d'agir sur la couche
10 extérieure à travers la couche protectrice temporaire.

De préférence, la couche protectrice est en matière minérale déposée par évaporation et comprend, par exemple, un fluorure ou un mélange de fluorures métalliques, tels que MgF_2 , LaF_3 , AlF_3 , ou CeF_3 ou un oxyde ou un mélange d'oxydes métalliques, tels que TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 et l'oxyde de
15 praséodyme et le mélange d'oxydes métalliques est un mélange d'alumine et d'oxyde praséodyme.

La couche protectrice temporaire peut avoir une structure sensiblement continue ou discontinue, notamment sous forme d'une trame.

Selon une autre forme de réalisation, la couche protectrice temporaire
20 est en matière organique, et de préférence à base de polytétrafluorure d'éthylène.

En variante, la couche protectrice est constituée d'une encre de marquage pour verre ophtalmique et/ou d'un polymère constituant un liant d'encre de marquage.

25 La couche protectrice temporaire est éliminée de préférence après débordage du verre, notamment par une solution acide, essuyée à sec ou par application d'ultrasons.

En pratique, le dépôt de la couche extérieure hydrophobe et/ou oléophobe sur une première face du verre est précédé par le dépôt d'une ou
30 plusieurs couches minérales ou organiques, et on effectue au moins une étape de traitement par des espèces énergétiques et/ou réactives capables d'attaquer et/ou de modifier chimiquement la surface de la première face du verre avant le dépôt de la (ou des) couche(s) minérale(s) ou organique(s). Le verre peut alors être retourné sur son emplacement dans le carrousel pour effectuer un

traitement par espèces énergétiques et/ou réactives sur la seconde face de celui-ci avant d'effectuer le dépôt d'une ou plusieurs couches minérales ou organiques et ensuite une couche extérieure hydrophobe et/ou oléophobe. On peut alors déposer une couche protectrice temporaire sur la couche extérieure hydrophobe et/ou oléophobe sur la seconde face du verre afin d'améliorer son adhérence avec l'organe de blocage qui coopère avec cette seconde face lors du débordage.

Le marquage proprement dit est effectué selon le procédé décrit dans la demande PCT WO 01/68384. Bien que la source de décharge corona soit préférée comme source énergisante pour sélectivement oxyder la couche extérieure hydrophobe et/ou oléophobe, d'autres sources peuvent être adoptées, telles qu'une source de plasma froid ou de rayonnement ultraviolet pour la photo-oxydation des molécules de la couche extérieure hydrophobe et/ou oléophobe.

L'invention sera décrite en référence aux dessins annexés, sur lesquels :

- la figure 1 est une vue schématique d'un appareil de traitement corona à basse fréquence pour le marquage d'un verre ; et
- la figure 2 est une vue partielle schématique d'un verre selon l'invention après traitement corona à travers une couche temporaire de protection.

Le verre traité selon la présente invention comprend un substrat en verre minéral ou organique . Les deux faces du verre comportent différentes couches certaines d'entre elles étant déposées les unes sur les autres, par évaporation de matériaux contenus dans un creuset , avec un canon à électrons ou par effet Joule, dans une enceinte à vide. On peut notamment citer la machine Balzers BAK 760 équipée d'un canon à électrons, d'un canon à ions du type end-Hall, Mark 2 Commonwealth et d'une source d'évaporation à effet Joule, ou encore la machine de traitement sous vide Leybold 1104, équipée d'un canon à électrons et d'une source d'évaporation à effet Joule. Avant le dépôt d'une première couche sur une première face, qui sera de préférence la face convexe, celle-ci est traitée par les espèces énergétiques et/ou réactives notamment par bombardement ionique, par exemple avec un faisceau d'ions argon et oxygène à l'aide du canon à ions, ou traitement par plasma pour

obtenir une modification chimique de la surface afin d'améliorer l'adhérence des dépôts.

5 Habituellement, le premier revêtement comprend une couche anti-abrasion, notamment du type polysiloxane correspondant à l'exemple 3 de la demande de brevet européen N° 0.614.957, qui protège le substrat des rayures, notamment lorsqu'il s'agit de substrat organique en polycarbonate et qui présente une haute énergie de surface.

10 Sur ce premier revêtement est ensuite déposé un revêtement anti-reflets mono-couche ou multi-couches présentant une énergie de surface élevée. Un tel revêtement est de préférence multi-couches dont les couches sont successivement à haut ou bas indice de réfraction et peut, par exemple, comprendre une première couche de ZrO_2 , une deuxième couche de SiO_2 , une troisième de couche de ZrO_2 , et enfin une quatrième couche de SiO_2 . Un tel revêtement est relativement insensible aux décharges énergisantes, telles que
15 décharges corona, plasma froid ou irradiation ultra-violets. De ce fait, le marquage mettant en œuvre de telles décharges énergisantes laissera sensiblement intactes les couches de revêtement anti-reflets et notamment la couche extérieure. Il va de soi que d'autres revêtements anti-reflets peuvent être adoptés et notamment ceux constitués d'une pluralité de couches
20 minérales. De même, d'autres procédés de dépôt des couches du revêtement anti-reflets peuvent être mis en œuvre et notamment la pulvérisation cathodique ou des procédés de réaction chimique en phase vapeur assistés par plasma.

25 Sur le revêtement anti-reflets est ensuite déposée la couche de revêtement externe hydrophobe et/ou oléophobe par évaporation dans un creuset à effet Joule d'un composé comprenant des motifs perfluoropropylène commercialisé par la société Daikin, sous la marque Optool DSX. L'épaisseur d'un tel revêtement hydrophobe et oléophobe est inférieure à 10 nm, voire 5 nm, et de préférence est de 2 nm. Son énergie de surface est inférieure à 14 millijoules/m² et de préférence égale ou inférieure à 12 millijoules/m².

30 Selon l'invention, une couche protectrice temporaire d'une épaisseur inférieure à environ 5 nm est déposée, également par évaporation, et de préférence dans la même enceinte à vide, sur le revêtement hydrophobe et/ou oléophobe sur la totalité de la face traitée pour la protéger pendant le traitement de l'autre face du verre ou éventuellement sur une zone destinée à entrer en

contact avec le patin de maintien, notamment dans le cas où la face convexe est traitée dans l'enceinte à vide après la face concave et où, par conséquent, la protection vis-à-vis des espèces énergétiques et/ou réactives n'est pas indispensable.

5 La couche protectrice temporaire est par exemple une couche minérale, constituée d'un fluorure ou d'un mélange de fluorures métalliques, d'un oxyde ou un mélange d'oxydes métalliques. De préférence, on utilise du MgF_2 dont la taille moyenne des particules est de 2,5 μm , commercialisé par la société Merck, qui est chargé dans le creuset puis évaporé par le canon à électrons. La
10 vitesse de dépôt est d'environ 0,50 nm/seconde et la durée de 4 à 8 secondes, de sorte que l'épaisseur de la couche protectrice temporaire soit d'environ de 2 à 4 nm. L'épaisseur déposée est contrôlée par une micro-balance à quartz.

Après le dépôt de la couche protectrice temporaire, on procède au réchauffage de l'enceinte et remise à l'atmosphère de la chambre de traitement
15 avant de retourner les verres. L'ensemble des étapes de traitement déjà décrites est alors reconduit sur la seconde face du verre. La couche protectrice temporaire, de préférence de MgF_2 , déposée sur la face convexe aurait pour but d'augmenter l'énergie de surface de celle-ci afin d'améliorer l'adhérence lors du débordage.

20 Après le dépôt des couches de revêtement sur les deux faces du verre, le verre est sorti de l'enceinte pour son marquage dans un appareil de traitement corona à basse fréquence. Cet appareil 10, illustré schématiquement sur la figure 1, comporte un écran ou masque 12 en Mylar® tendu par un mécanisme de tension Mylar®. Cet écran comporte une découpe
25 complémentaire 13 du motif qui sera marqué sur le verre 20. Le verre 20 est maintenu par un bras pivotant 15 (représenté dans une position à 90° de sa position normale pour simplifier la vue) et sollicité vers une position de prise de son patin 16 avec le centre de la face concave 21 du verre, de sorte que la zone correspondante de la face convexe 22 soit en contact intime et continu
30 avec la portion de l'écran comportant la découpe de marquage.

Le dispositif de décharge corona 30 commercialisé par la société Softal-3DT sous la marque MultiDyne est monté sous l'écran à l'intérieur d'un boîtier dont seule la plaque supérieure 11 est représentée. Il comprend deux électrodes 31 en fil en forme de crochet ou en forme de D, avec une portion

rectiligne suivie d'une portion semi-circulaire. Les portions semi-circulaires sont disposées en vis-à-vis. La distance entre les électrodes et le verre à traiter est d'environ 5 mm. Cette disposition permet de traiter une zone ovale dont l'axe majeur peut aller jusqu'à 65 mm. Ces électrodes sont connectées aux enroulements secondaires 33 d'un transformateur 32 à haute tension de 12 kV. Pour des raisons de sécurité, les enroulements secondaires ont une mise à la terre au centre qui diminue la tension de 50 % entre les conducteurs à haute tension et la terre. Une source d'air sous pression 35, de préférence un ventilateur, à débit constant est dirigée entre les électrodes. Ce débit d'air a pour effet de dévier l'arc électrique 40 et de l'étaler suivant une courbure déterminée par la configuration des électrodes. Plus la tension et la vitesse de l'air sont élevées, plus l'arc peut s'étaler. Des arcs sont produits à un rythme constant de 50 à 60 cycles/seconde, pour une durée de 5 secondes. L'arc continu produit une décharge corona à ions très chargés. Ce champ d'énergie est capable de désintégrer la fine épaisseur du revêtement hydrophobe et/ou oléophobe en regard des découpes 13 dans l'écran 12 à travers la couche protectrice dont l'épaisseur est inférieure à environ 5 nm et de préférence entre environ 2 et 4 nm, et plus préférentiellement d'environ 2 nm déposée sur le revêtement. Le dispositif comporte des moyens (non illustrés) pour réguler le débit d'air au débit désiré. Il peut comporter en outre un système de filtration et d'extraction d'ozone produite dans le traitement corona qui transforme l'ozone en oxygène et le gaz ainsi filtré s'échappe sous le boîtier.

La figure 2 représente une vue schématique partielle à plus grande échelle d'une partie de la couche protectrice temporaire 23 de la face convexe 22, la couche hydrophobe et/ou oléophobe 24 sur laquelle la couche protectrice temporaire est déposée et comportant des zones désintégrées 25 par la source de décharge énergisante, de sorte que soit exposée la surface de la couche extérieure du revêtement anti-reflets présentant une haute énergie de surface. Le verre est ensuite débordé pour l'adapter au cercle de la monture. Ce débordage, par exemple celui d'un verre peut être réalisé sur une meuleuse Gamma de la société Essilor, le verre étant maintenu entre un patin de maintien en l'occurrence une pastille auto-adhésive de la société 3M de 25 mm de diamètre qui coopère avec la face convexe et un gland de la société Essilor, de

même diamètre. Le désaxage constaté lors du débordage est inférieur à 1°, et par conséquent est parfaitement satisfaisant.

La couche protectrice temporaire peut être ensuite éliminée par essuyage à sec au moyen d'un chiffon de coton ou en milieu liquide. De
5 préférence, elle est éliminée en milieu liquide par une solution acide, en particulier une solution d'acide orthophosphorique à des molarités entre 0,01 et 1 N. Cette solution peut également comprendre des agents tensio-actifs anioniques, cationiques ou amphotères. Le verre est plongé dans la cuve à
10 ultrasons dans la solution d'acide orthophosphorique à température ambiante pendant une durée de 2 minutes puis rincé à l'eau ou à l'alcool isopropylique puis essuyé. La température de cette solution peut varier, la température ambiante étant satisfaisante. On peut même combiner ces deux moyens d'essuyage, suivis par une étape de nettoyage par une solution aqueuse de pH
15 sensiblement égal à 7. Cette couche peut également être éliminée par ultrasons dans une cuve à ultrasons B2200 E2 de la société Branson ayant une puissance de 60 W.

Exemple 1

On dépose un premier revêtement comprenant une couche d'anti-abrasion du type polysiloxane correspondant à l'exemple 3 de la demande de
20 brevet européen N° 0.614.957 et ensuite un revêtement anti-reflets comprenant une succession de quatre couches ZrO_2 , SiO_2 , ZrO_2 , SiO_2 et ensuite une couche de revêtement d'un fluorosilazane référence KP801M commercialisé par la société Shinetsu. Ce verre est ensuite traité pour monogrammage avec le dispositif de décharge corona, tel que décrit ci-dessus, pour une durée de
25 5 secondes.

Exemple 2

On dépose un premier revêtement comprenant une couche d'anti-abrasion du type polysiloxane correspondant à l'exemple 3 de la demande de brevet européen N° 0.614.957 et ensuite un revêtement anti-reflets comprenant
30 une succession de quatre couches ZrO_2 , SiO_2 , ZrO_2 , SiO_2 et ensuite une couche de revêtement d'un composé comprenant des motifs perfluoropropylène de la marque Optool DSX, commercialisé par la société Daikin. Il est ensuite traité pour monogrammage comme dans l'exemple 1.

Exemple 3

On dépose sur un autre verre préparé selon l'exemple 1 une couche protectrice temporaire de MgF_2 d'une épaisseur de 20 nm. Il est ensuite traité pour monogrammage comme dans l'exemple 1 mais pendant une durée de 10 secondes. La couche protectrice temporaire est ensuite éliminée par essuyage à l'aide d'un chiffon de polissage Selvyt®.

Exemple 4

On procède selon l'exemple 3 avec le traitement pour monogrammage pour cinq périodes d'une durée de 10 secondes, c'est-à-dire un total de 50 secondes.

10 Exemple 5

On dépose sur un autre verre préparé selon l'exemple 2 une couche protectrice temporaire de MgF_2 d'une épaisseur de 20 nm. Il est ensuite traité pour monogrammage comme dans l'exemple 1, mais pendant une durée de 10 secondes, puis la couche de protection temporaire est éliminée par essuyage à l'aide d'un chiffon de polissage Selvyt®.

Exemple 6

On procède selon l'exemple 5 avec le traitement pour monogrammage pour cinq périodes d'une durée de 10 secondes, c'est-à-dire un total de 50 secondes.

20 Exemple 7

On dépose sur encore un autre verre préparé selon l'exemple 1 une couche protectrice temporaire de MgF_2 d'une épaisseur de 2 nm. Il est ensuite traité pour monogrammage comme dans l'exemple 1, puis la couche de protection temporaire est éliminée par essuyage à l'aide d'un chiffon de polissage Selvyt®.

Exemple 8

On dépose sur encore un autre verre préparé selon l'exemple 2 une couche protectrice temporaire de MgF_2 d'une épaisseur de 2 nm. Il est ensuite traité pour monogrammage comme dans l'exemple 1, puis la couche de protection temporaire est éliminée par essuyage à l'aide d'un chiffon de polissage Selvyt®.

Ensuite, l'ensemble des verres ainsi traités sont embués à froid afin de faire ressortir le motif monogrammé. Le monogrammage sur les verres selon les exemples 1 et 2 est bon. Les zones à haute énergie de surface

complémentaires correspondant aux découpes de l'écran sont recouvertes d'une pellicule de condensation comprenant des gouttelettes de grande taille et de ton foncé sous l'éclairage ambiant, alors que sur les zones protégées par l'écran, à basse énergie de surface, la pellicule de condensation est constituée de micro-gouttelettes d'un ton beaucoup plus clair.

Avec l'embuage des verres selon les exemples 7 et 8, on obtient la même bonne qualité des motifs de condensation qu'avec les verres selon les exemples 1 et 2. En outre, les qualités optiques et physiques du revêtement extérieur, c'est-à-dire le revêtement anti-salissures hydrophobe et/ou oléophobe du verre, après l'élimination de la couche protectrice temporaire selon les exemples 7 et 8 sont quasiment identiques à celles du verre avant le dépôt de cette couche protectrice temporaire des verres selon les exemples 1 et 2.

En revanche, l'embuage des verres des exemples 3 et 5 ne permet pas de faire ressortir des motifs de condensation complémentaires des découpes de l'écran. De même, avec les exemples 4 et 6, l'embuage dans les zones complémentaires des découpes de l'écran, il existe des micro-gouttelettes de taille supérieure à celles présentes dans les zones protégées par l'écran mais le contraste entre ces zones est très faible et donc le monogrammage est de qualité médiocre.

Selon la forme de réalisation décrite, la source de décharge énergisante est une source de décharge corona. D'autres sources de décharge énergisantes peuvent être utilisées, telles que, par exemple, une source à plasma froid ou une source de radiation ultraviolette.

Une source à plasma froid peut comprendre une décharge électrique ou à micro-ondes ou une source de décharge luminescente. Une source électrique ou à micro-ondes peut produire une décharge dans un gaz tel que l'oxygène, l'argon, l'azote, le tétrafluorure de carbone, l'hélium, l'ammonium à des pressions réduites de l'ordre d'un millibar. La durée de la décharge peut varier entre plusieurs secondes à plusieurs dizaines de secondes et de préférence sera de l'ordre de plusieurs secondes. Une source de décharge à plasma froid est fabriquée par Atea et vendue sous la marque Matis. Il est également possible d'utiliser une source de décharge à plasma froid à pression atmosphérique Lectro Treat qui produit une décharge corona hybride.

Une source de radiation ultraviolette produira une photo-oxydation des molécules à la surface irradiée. La dissociation moléculaire est obtenue avec des longueurs d'ondes de l'ordre de 2357A° et 1849A°. Une unité Uvocs de décontamination des surfaces peut être employée comme source de radiation ultraviolette pour la présente invention.

De même, au lieu de l'écran décrit dans la forme de réalisation préférée, on peut mettre en œuvre une autre forme de masque, par exemple une couche d'encre appliquée directement à la surface à marquer, tel que décrit dans la publication WO 01/68384 précitée.

De telles autres décharges énergisantes sont également susceptibles de faire désintégrer sélectivement la couche hydrophobe et/ou oléophobe, notamment par oxydation ou destruction des liaisons covalentes.

Bien entendu, de nombreuses modifications peuvent être apportées aux exemples de réalisation décrits ci-dessus sans sortir du cadre de l'invention.

REVENDEICATIONS

1. Procédé pour le marquage sur une face de verre ophtalmique du type comportant une couche extérieure hydrophobe et/ou oléophobe à basse
5 énergie de surface sur un substrat ou un revêtement à haute énergie de surface, dans lequel un masque de configuration complémentaire du marquage désiré, positionné entre la face du verre à marquer et une source de décharge énergisante apte à éliminer sensiblement la couche extérieure afin de révéler le substrat ou revêtement à haute énergie sous-jacent, caractérisé en ce qu'on
10 dépose sur ladite couche extérieure, ayant une énergie de surface supérieure à celle de la couche extérieure et une épaisseur inférieure à environ 5 nm afin de permettre à la décharge d'agir sur la couche extérieure à travers la couche protectrice temporaire.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'épaisseur de
15 la couche protectrice temporaire est entre environ 2 et 4 nm.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la couche protectrice est une couche minérale.
4. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la
20 couche protectrice comprend un fluorure ou un mélange de fluorures métalliques ou un oxyde ou un mélange d'oxydes métalliques.
5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le fluorure métallique est MgF_2 , LaF_3 , AlF_3 , ou CeF_3 .
6. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'oxyde est
25 choisi parmi TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 et l'oxyde de praséodyme et le mélange d'oxydes métalliques est un mélange d'alumine et d'oxyde praséodyme.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la couche protectrice est déposée par évaporation.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la couche protectrice temporaire est déposée sur une
30 zone de la face destinée à être en contact avec un patin de maintien du verre lors de son débordage.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la couche présente une structure sensiblement continue.

REVENDEICATIONS

1. Procédé pour le marquage sur une face de verre ophtalmique du type comportant une couche extérieure hydrophobe et/ou oléophobe à basse
5 énergie de surface sur un substrat ou un revêtement à haute énergie de surface, dans lequel un masque de configuration complémentaire du marquage désiré, positionné entre la face du verre à marquer et une source de décharge énergisante apte à éliminer sensiblement la couche extérieure afin de révéler le substrat ou revêtement à haute énergie sous-jacent, caractérisé en ce qu'on
10 dépose sur ladite couche extérieure, une couche protectrice temporaire ayant une énergie de surface supérieure à celle de la couche extérieure et une épaisseur inférieure à environ 5 nm afin de permettre à la décharge d'agir sur la couche extérieure à travers la couche protectrice temporaire.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'épaisseur de
15 la couche protectrice temporaire est entre environ 2 et 4 nm.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la couche protectrice est une couche minérale.
4. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la
couche protectrice comprend un fluorure ou un mélange de fluorures
20 métalliques ou un oxyde ou un mélange d'oxydes métalliques.
5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le fluorure métallique est MgF_2 , LaF_2 , AlF_3 , ou CeF_3 .
6. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'oxyde est choisi parmi TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 et l'oxyde de praséodyme et le mélange
25 d'oxydes métalliques est un mélange d'alumine et d'oxyde praséodyme.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la couche protectrice est déposée par évaporation.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la couche protectrice temporaire est déposée sur une
30 zone de la face destinée à être en contact avec un patin de maintien du verre lors de son débordage.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la couche présente une structure sensiblement continue.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la couche protectrice présente une structure discontinue.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la couche protectrice se présente sous la forme d'une
5 trame.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la couche protectrice temporaire est un polytétrafluorure d'éthylène.

13. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la couche
10 protectrice est constituée d'une encre de marquage pour verre ophtalmique et/ou d'un polymère constituant un liant d'encre de marquage.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le revêtement de surface hydrophobe et/ou oléophobe comprend des groupements fluorés.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le verre comprend un revêtement anti-reflets sur lequel la couche hydrophobe et/ou oléophobe est déposée.

16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que le revêtement hydrophobe et/ou oléophobe comporte plusieurs couches.

20 17. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la couche protectrice temporaire est éliminée après débordage du verre.

18. Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que la couche protectrice temporaire est éliminée par une solution acide.

25 19. Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que la couche protectrice temporaire est éliminée par essuyage à sec.

20. Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que la couche protectrice temporaire est éliminée par application d'ultrasons.

30 21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 17 à 20, caractérisé en ce que l'élimination de la couche protectrice temporaire est suivie d'une étape de nettoyage par une solution aqueuse de pH sensiblement égal à 7.

22. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le dépôt de la couche extérieure hydrophobe et/ou oléophobe sur

une première face du verre est précédé par le dépôt d'une ou plusieurs couches minérales ou organiques, caractérisé en ce qu'on effectue au moins une étape de traitement par des espèces énergétiques et/ou réactives capables d'attaquer et/ou de modifier chimiquement la surface de la première face du verre avant le dépôt de la (ou des) couche(s) minérale(s) ou organique(s).

5

23. Procédé selon la revendication 22, caractérisé en ce que le verre est retourné pour effectuer un traitement par espèces énergétiques et/ou réactives sur la seconde face de celui-ci avant d'effectuer le dépôt d'une ou plusieurs couches minérales ou organiques et ensuite une couche extérieure hydrophobe et/ou oléophobe.

10

24. Procédé selon la revendication 23, caractérisé en ce qu'une couche temporaire de protection est déposée sur la couche extérieure hydrophobe et/ou oléophobe sur la deuxième face du verre.

Fig.1

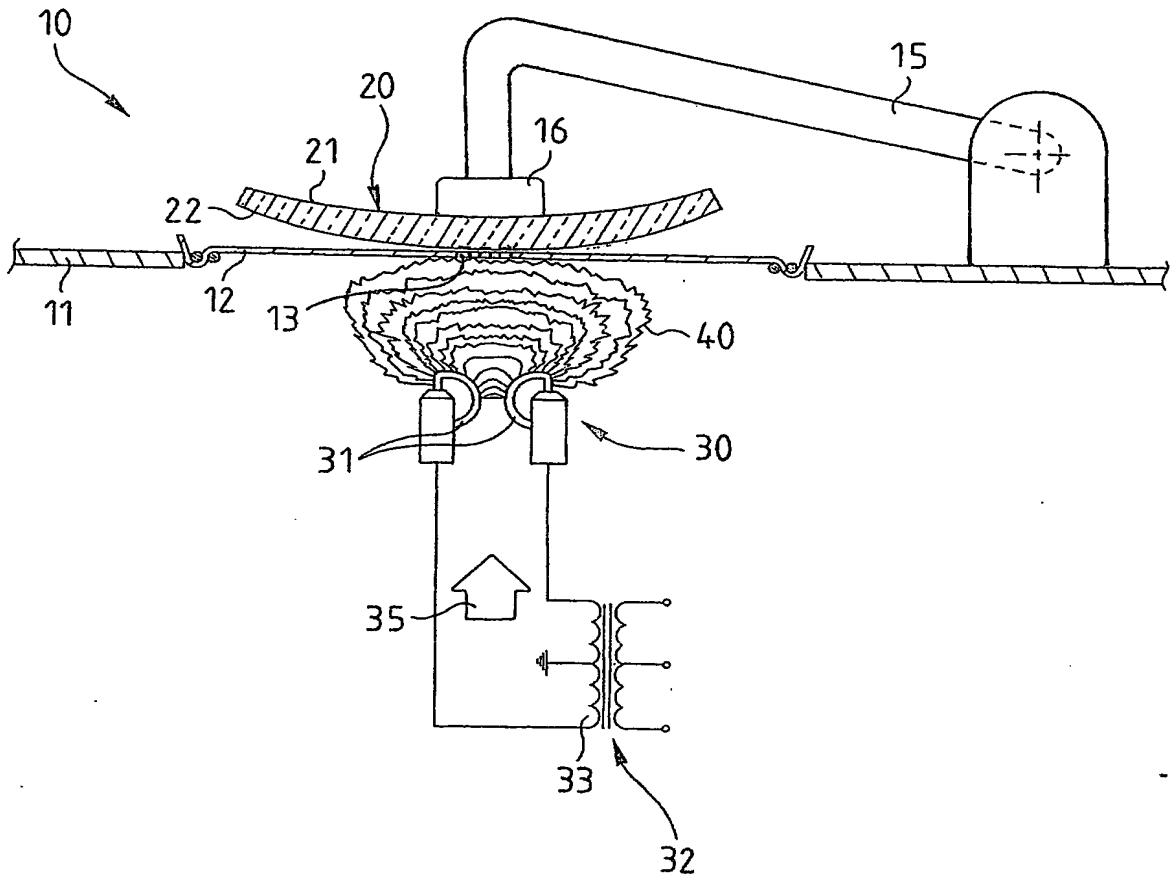
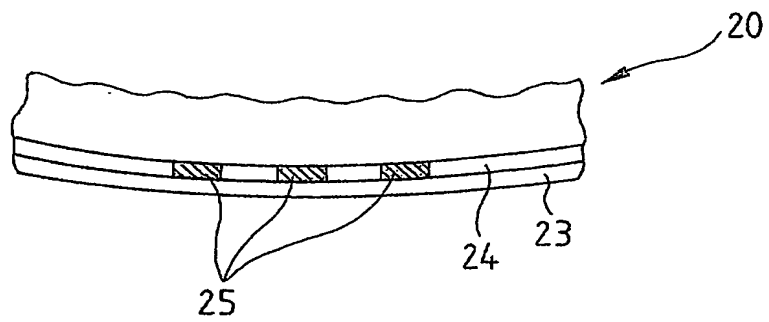


Fig. 2



reçue le 27/11/02

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11235*02

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg

75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1 / 1.

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 300301

Vos références pour ce dossier (facultatif)		BIF114697/FR	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		02 14 356	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)			
Procédé d'obtention d'un marquage sur une lentille ophtalmique à basse énergie de surface			
LE(S) DEMANDEUR(S) :			
ESSILOR INTERNATIONAL (COMPAGNIE GENERALE D'OPTIQUE)			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		CONTE	
Prénoms		Dominique	
Adresse	Rue	99, rue des Clefmonts,	
	Code postal et ville	51210 SAINT-DIZIER	
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		KELLER	
Prénoms		Gerhard	
Adresse	Rue	37 bis Avenue Miss Cavell,	
	Code postal et ville	94100 ST MAUR DES FOSSES	
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		WILLEMIN	
Prénoms		Gérard	
Adresse	Rue	5 rue Etienne Brulé,	
	Code postal et ville	94500 CHAMPIGNY SUR MARNE	
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		Le 27 novembre 2002 Herbert LEWITTER N°96.1206 CABINET BONNET-THIRJON	

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de modification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

PCT Application
PCT/FR2003/003334



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.